

WO9117204

[Biblio](#) [Desc](#) [Claims](#) [Page 1](#) [Drawing](#)

POLYVINYLDENE FLUORIDE MEMBRANE

Patent Number: WO9117204

Publication date: 1991-11-14

Inventor(s): BECK THOMAS WILLIAM (AU); LEE MATTHEW BRIAN (AU); GRANT RICHARD DAVID (AU); STREETON ROBERT JOHN WILLIAM (AU)

Applicant(s):: MEMTEC LTD (AU)

Requested Patent: WO9117204

Application Number: WO1991AU00198 19910509

Priority Number (s): AU1990PK00036 19900509

IPC Classification: B01D67/00 ; B01D71/34 ; C08J9/28

EC Classification: B01D67/00F10, B01D67/00H10D, B01D69/08, B01D71/34, C08J9/28,
B01D69/02

Equivalents: CA2082511, DE69122754D, DE69122754T, DE69130879D, DE69130879T,
 EP0527913 (WO9117204), A4, B1, B2, ES2093705T, ES2129245T

Abstract

A method of making a porous polymeric material by heating a mixture comprising polyvinylidene fluoride and a solvent system initially comprising a first component that is a latent solvent for polyvinylidene fluoride and a second component that is a non-solvent for polyvinylidene fluoride wherein, at elevated temperature, polyvinylidene fluoride dissolves in the solvent system to provide an optically clear solution. The solution is then rapidly cooled so that non-equilibrium liquid-liquid phase separation takes place to form a continuous polymer rich phase and a continuous polymer lean phase with the two phases being intermingled in the form of bicontinuous matrix of large interfacial area, and cooling is continued until the polymer rich phase solidifies. The polymer lean phase is removed from the solid polymeric material. A porous material so prepared is characterised by a lacey or filamentous structure consisting of a plurality of polymer strands (1) connected together at a number of locations (2) spaced apart along each strand.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公表

⑪ 公表特許公報 (A)

平5-506883

⑫ 公表 平成5年(1993)10月7日

⑬ Int. Cl.

C 08 J 9/28
B 01 D 69/08
71/34

識別記号

101

序内整理番号

7148-4F
8822-4D
8822-4D※

審査請求 未請求

子備審査請求 有

部門(区分) 3 (3)

(全 10 頁)

⑭ 発明の名称 ポリビニリデンフルオライド膜

⑮ 特 願 平3-509683

⑯ ⑰ 出 願 平3(1991)5月9日

⑱ 翻訳文提出日 平4(1992)11月9日

⑲ 国際出願 PCT/AU91/00198

⑳ 國際公開番号 WO91/17204

㉑ 國際公開日 平3(1991)11月14日

優先権主張 ㉒ 1990年5月9日 ㉓ オーストラリア(AU) ㉔ PK0036

㉕ 発明者 ベツク、トマス・ウイリアム オーストラリア 2154 ニュー・サウス・ウェールズ、グレンヘイブン、フインリー・プレイス 6番

㉖ 出願人 メムテツク・リミテッド オーストラリア 2756 ニュー・サウス・ウェールズ、サウス・ウインザー、ワン・メムテツク・パークウエイ (番地の表示なし)

㉗ 代理人 弁理士 脊山 葵 外1名

㉘ 指定国 A T(広域特許), A U, B E(広域特許), C A, C H(広域特許), D E(広域特許), D K(広域特許), E S(広域特許), F R(広域特許), G B(広域特許), G R(広域特許), I T(広域特許), J P, L U(広域特許), N L(広域特許), S E(広域特許), U S

最終頁に続く

請求の範囲

- (a) ポリビニリデンフルオライド(PVdF)、ならびにポリビニリデンフルオライドの複合体である第1成分およびポリビニリデンフルオライドの非複合体である第2成分を含めて成る複合系を含んでなる混合物を加熱し、ここで高温でポリビニリデンフルオライドは複合系に溶解して光学的に清澄な溶液を与え。
- (b) 溶液を急速に冷却し、非平衡状態分子構造を生じさせ、連続的なポリマーの豊富な相および連続的なポリマーの乏しい相を形成し、これら2つの相は大きな界面積の二重層のマトリックスを形成するように重ね合わせり、
- (c) ポリマーの豊富な相が固化化するまで冷却を続ける。
- (d) 固形ポリマー材料から、複合系を除去することを含んでなる多孔質ポリマー材料の製造法。

- 混合物が、さらに酸化防止剤を含有する請求の範囲第1項記載の方法。
- 混合物を約1～20時間にわたって加熱する請求の範囲第1項または第2項に記載の方法。

- 化学反応が複合系内で生じて、PVdFのための複合系を無害的に形成する生成物の混合物を形成するか、あるいは該複合物の少なくとも1つの成分がPVdFのための複合系である請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の方法。

- 複合系を中空複合膜に形成するために使用される噴射ヘッドに各被を導入し、矩形液体、中空複合の外表面に導入される複合液、および複合液体の周囲に導入される冷却液と同軸的に噴射する請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の方法。

- 複合液は、複合系を形成する複合膜と交差する複合物を含んでなり、該表面での孔の出現頻度および孔の大きさを予め決めるように複合膜と交差する複合物の比率第5項に記載の方法。

- 乾燥法として熱くガスまたは蒸気以外の空気、ガスまたは蒸気を押出中に流れる請求の範囲第5項または第6項に記載の方法。

8. 冷却工程時に複合に熱方向に应力をかけて5～100の比で伸張し、これにより表面孔を長くする請求の範囲第5～7項のいずれかに記載の方法。

9. 複合系の第1成分がグリセロールエチルである請求の範囲第1～8項のいずれかに記載の方法。

10. 第1成分が、グリセロールトリアセテート、グリセロールトリプロピオネート、グリセロールトリブチレートおよび部分エチル化グリセロールからなる群から選択された請求の範囲第9項記載の方法。

11. 複合系の第2成分が、水素結合できる、高沸点の活性化合物である請求の範囲第1～10項のいずれかに記載の方法。

12. 第2成分が、高级アルコール、グリコールまたはポリオールである請求の範囲第1項記載の方法。

13. 第2成分が、グリセロール、ジエチレングリコール、ジブロビレンギリコール、ポリエチレングリコールおよびブロビレンギリコールからなる群から選択された請求の範囲第1～2項記載の方法。

14. 混合物が、ポリビニリデンフルオライド、グリセロールトリアセテート、ジエチレングリコールおよび酸化防止剤を含んでなる請求の範囲第1項記載の方法。

15. それぞれのストランドによって間隔を保いた複数の位置で一体に接続された複数のポリマーストランドからなるレース状またはフィラメント構造を有することを特徴とする多孔質PVdF材料。

16. 接続部の寸法が、接続点でのストランドの断面よりもわずかにのみ大きい請求の範囲第1～5項記載の多孔質材料。

17. それぞれのストランドの長さがストランドの直径の5～50倍である請求の範囲第1～5項または第1～6項記載の多孔質材料。

18. 少なくとも数つかのストランドの断面形状は円形である請求の範囲第1～5～17項のいずれかに記載の多孔質材料。

19. 少なくとも数つかのストランドの断面形状は神円である請求の範囲第1

特表平5-506883 (2)

明細書

ポリビニリデンフルオライド類

技術上の利用分野

本発明は、多孔質ポリマー膜に関し、さらに詳しくはポリビニリデンフルオライドから製造されたそのような膜に関する。

ポリビニリデンフルオライドロ、式: $(C_2H_3F)_n$ で示されるよく知られたポリマーである。これには、强度および耐酸化性の利点がある。

背景技術

ポリマー膜は、溶液中のポリマーの分子的に均一な臥層溶液の形成で始まる通常によって調製することができる。次いで、溶液を、2つの数量する相の不均一な準安定な混合物に転化した後、皮相の1つがゲルを形成する。皮相は、溶解度、非溶媒沈殿および熱的応答によって行える。

微孔質系を形成する最も迅速な方法は、2成分混合物の熱的応答であり、溶液でポリマーを溶解するが低温では溶解しない溶媒に熱可塑性ポリマーを溶解することによって溶液を形成する。そのような溶液は、ポリマー用の溶媒と呼ばれることが頻繁にある。溶液は冷却され、冷却速度に依存する特定の温度で相分離が生じ、液状ポリマーが溶媒から分離する。

全ての実用的な熱的沈殿法は、スマルダーズら (Smolders et al) によるコロイド (Kolloid) Z. u. Z ポリマー (Polymer), 43, 14-20 (1971) においてレビューされているこの一般の方法に従う。この論文は、ポリマー溶液のスピノーダル分解とバイノーダル分解とを区別している。

液-液相分離の平衡状態は、ポリマー/溶媒系のバイノーダル相図によって規定される。バイノーダル分解が生じるために、ポリマーの溶媒溶液を非常にゆっくりした速度で冷却し、相分離が生じ液状ポリマーが溶媒から分離する温度よりも低い温度にする。

ポリマー中の溶媒および溶媒中のポリマーにいくらかの溶解性があるので相が純粋な溶媒および純粋なポリマーでないことが通常であり、ポリマーの豊富な相

5-17項のいずれかに記載の多孔質材料。

20. 横円の長軸が、横円の短軸の5倍まである請求の範囲第17項記載の多孔質材料。

21. 少なくとも幾つかのストランドが軸方向に配向しており、相互接続軸方向ストランドがほぼ柱状の形状を有する空間を規定する請求の範囲第15~18項のいずれかに記載の多孔質材料。

22. 焼成が、レース状構造によって包覆された、8~20 μmの複数の粒を有する請求の範囲第15~19項のいずれかに記載の多孔質材料。

23. 中空球体の形態である請求の範囲第15~20項のいずれかに記載の多孔質材料。

24. 請求の範囲第1項記載の方針によって製造されたポリビニリデンフルオライド (PVdF) 材料。

およびポリマーの乏しい相が存在する。説明のために、ポリマーの豊富な相はポリマー相と呼び、ポリマーの乏しい相は空隙相と呼ぶ。

冷却速度がかなり速い場合に、相分離が生じる温度は、バイノーダルの場合よりも一般に低く、薄られた相分離はスピノーダル分解と呼ばれる。

アメリカ合衆国特許第4,247,498号明細書に開示されている方法によれば、ポリマーと溶媒との濃度比は、相分離が、通常ポリマー相中に形成する溶液の微細泡を生じさせるようなものである。これら微細泡は膜のセルを形成する。冷却が既くと、ポリマーは溶媒滴のまわりで凍結する。

温度を低下すると、これら溶媒解性は低下し、さらに溶媒滴がポリマーマトリックスの中に現れてくる。ポリマーからの溶媒のシキレスが吸着およびクラッキングを生じさせ、從って、セル間の孔または相互接続を形成する。さらに冷却すると、ポリマーをセットさせる。最後に、溶媒を標準から除去する。

多孔質形成の既知の熱的沈殿法は、圆形化ポリマーが溶媒から分離できることに依存している。溶媒をポリマーから除去する場合に溶媒が液体または固体であるかは、操作を行う温度および溶媒の触点に依存している。

真の溶媒には、溶媒および溶質が存在することが必要とされる。溶媒は通常相を形成し、溶質は、溶質-溶質相互作用がない状態で溶媒と均一に分散される。そのような状況は、ポリマー溶液においてほとんど知られていない。長いポリマー鎖は、接着する他のポリマー鎖と一時的相互作用または結合を形成する傾向にある。ポリマー溶液は常に真溶液であることがあるが、真溶液と混合物との間にある。

多くの場合に、それが溶媒でありそれが溶質であるかを述べることも困難である。いずれかの相が他の相に存在していない状態で光学的に測定であれば、ポリマーと溶媒の混合物を溶質と呼ぶことは許容されている。光学的に測定であることによって、当該者は、大きなポリマー鎖の存在を明示してポリマー溶液に最初の光学名があることを理解できる。次いで、光学的に最初可視な分離が存在

する目視点として知られている点で、相分離が生じる。ポリマーを溶質と呼び、ポリマーと混合され均一溶液を形成する物質を溶媒と呼ぶことも許容されている。

転相膜は電子顕微鏡によって調べた場合に観察されることを説明できる隠のモルホロジーにおける幾つかの特徴が存在する。モルホロジーの特性は、対称性、均一性および等方性という用語を用いて説明してよい。

対称性は、構造の一辺が他半分の鏡像であることを意味する。隠がそのままに対称的であるデバイスは、裏の2つの表面の間の平面または表面ハーフウェイである。隠科学において、この用語は均一を意味するように不正確に使用されることが頻繁にある。均一とは、隠が均一な構造を有することを意味する。化学において、「均一」という用語は、物質を説明する場合に、均一構造または組成を有することを意味する。

等方性とは、隠が全ての方向において等しい性質を有することを意味する。等方性は、全ての方向に等しい成長を有する傾向を意味する場合に使用される生物学から由来する。

これら用語の反対語、即ち、不安定性、不均一性および異方性が使用されることが頻繁にある。異方性は、不安定性または不均一性を意味するように不正確に理解されていることが頻繁にある。最近、異方性は、モルホロジーの良質よりも、モルホロジーがどのように進展するかを説明する。

隠科学において、前記用語の意味は技術的発展によって随分く区別されている。ほぼ1960年よりも以前において、モルホロジーは等方性であるかまたはわずかにのみ異方性であった。このころに、より不均一である隠が開発された。

隠の1つの面からの先端面へのペクトルをとると、スキニングおよび異方性として隠科学において知られている重要な2つの隠の異質性がある。

スキニングは不規則の螺旋形として使用され、隠の1つの表面でかなり高い位置を有し、裏の隠にわたってかなり高い多孔質構造を有する隠をいう。転相によって形成された最初のスキニングは、転相の名称が形成された隠を示したアメリカ合衆国特許第3,133,132号明細書に記載されている。

特表平5-506883 (3)

多孔質膜の1つの領域が他の領域にどのように関連するかについて説明するために使用される用語に加えて、孔それ自体の形状を説明するのに使用される専用語がある。

膜内に見られる孔、セル、泡、他の三層形状をいう場合に、技術者は膜の用語を使用する。前述は、管状、スponジ状、泡状またはレース状であると記載され得る。空隙は、セル、または相互接続孔を有するセルとして記載されてよく、より大きなキャビティ(穴)がマクロポイドと記載されてよい。

電子顕微鏡で見た場合に、粒状構造は、焼結したかのように一体に融合した外観を有するほぼ球状のポリマー・ボールによって特徴付けられる。空孔率および強度の両方が他の種類の構造よりも低いので、粒状構造は、多孔質膜において一般に好ましくない。

スponジ状構造は、ほぼシリンダー状の管または孔によって接続されたほぼ球状のセルによって特徴付けられる。そのような構造は、アメリカ合衆国特許第4,519,909号に開示されている。

粒状構造は、網状外観によって特徴付けられる。

また、レース状構造の物質を形成するポリマー材料は、多ブライ接続ポリマーストランドと記載することができ、それぞれの接続点は、ストランドの断面よりわずかにのみ大きい寸法を有する。ストランドは、最大断面よりも実質的に大きい長さを有し、ストランドの断面形状は、ストランドの長さ方向に沿っておよびストランド毎に変化する。ストランドの断面形状は、丸形または角形、円形または複数円形と記載できる。ストランドは端または筋を有していてよく、あるいは複数の筋を有するフィラメントのような外観を有することを考える。

前記構造の全ては、ポリマーおよびキャビティの混合多孔質ネットワークにおいて、ポリマーの全ての部分がポリマーの全ての他の部分に接続しており、全てのキャビティが全ての他のキャビティに接続している非中空状態において二重壁的である。

前記構造と同様に、管状、スponジ状およびレース状構造において、前記のキャ

ビティよりも更に大きい寸法を有するキャビティが存在してよく、これらキャビティはマクロポイドという。長い形状を有するマクロポイドはフィンガーポイドと呼ばれ、丸い形状を有するマクロポイドは泡と呼ばれる。

マクロポイドは、定義によれば、膜の多孔質構造によって完全に包囲される。

ポリビニリデンフルオライドからできている最も多くの膜が文献において記載されている。ほとんどのものは、ゲル化または転相を生じさせる通常の非溶媒(または真水)押込成形法によって形成されているシート膜である。

例えば、アメリカ合衆国特許第3,642,668号は、支持板表面に膜をキャストし、直後に非溶媒浴、メタノールに浸漬する場合に、ポリビニリデンフルオライドの溶媒としてジメチルスルホキシド(DMSO)またはジメチルアセトアミド(DMAc)を示している。

日本特許51-6268号は、ポリビニリデンフルオライド用の溶媒としてシクロヘキサンを使用している。浴液を加熱し、次いで冷却し、その時間の間に浴液が最大粘度の領域を通過する。浴液の粘度が減少した場合に、膜をキャストする。

ヨーロッパ特許第223,709号は、好みの溶媒としてアセトンとジメチルホルムアミド(DMF)との混合物を示している。しかし、全ての浴液または活性浴液、具体例を示せば、ケトン、エーテル、例えば、テトラヒドロフランおよび1,4-ジオキサンならびにアミド、例えば、DMF、DMAcおよびDMSOが記載されている。ポリマー浴液を基材上に被覆した直後に、真水に浸漬することによって膜が形成される。

アメリカ合衆国特許第4,203,847号に開示されている方法において、平坦なシート膜が、浴和に近い熱アセトン浴液を移動ベルト上にキャストし、次いで浴液および非溶媒の混合物を含有する形成浴に通過させることによって形成される。これによって、薄いスキン膜が得られる。アメリカ合衆国特許第4,203,848号は、この方法において使用するベルトおよび機械を記載している。

アメリカ合衆国特許第3,518,332号は、バラフィンワックスおよび金属塗

の粒子とポリビニリデンフルオライド粒子の混合物をプレスし、焼結することによって形成された平坦シート膜を開示している。

アメリカ合衆国特許第4,810,384号は、ポリビニリデンフルオライドおよびそれと相溶性のある親水性ポリマーを、塩化リチウム、水およびジメチルホルムアミドの混合物に溶解した後、ウェーブ上にキャストし、水浴にフィルムを通して形成されることによって凝固させる方法を記載している。2種のポリマーのブレンドである親水性膜が得られる。

アメリカ合衆国特許第4,339,035号は、ポリビニリデンフルオライド、活性浴液、例えば、DMAc、N-メチルピロリドンまたはテトラメチルウレア、および少量の界面活性剤または界面活性剤混合物を含んでなるドープを、非溶媒浴、典型的には水またはアルコールにキャストすることによって形成されたポリビニリデンフルオライド膜を示している。ポリエチレンゴリコールおよびポリプロピレンゴリコールが界面活性剤として使用されており、グリセリン防腐防歯エステルが、適切なものとして明細書に記載されている。

アメリカ合衆国特許第4,666,607号は、熱的ゲル化法を記載している。U字チューブの形態のクエンチチューブ、またはU字チューブ中ににおけるように移動する組織を有するタンクの空気が示されている。肝臓にはクエンチチューブまたはタンク中の冷却液に空気ギャップを介して、浴液が2つの相に分配する温度以上で、ポリマー、浴液および非溶媒を含んでなる浴液を押し出すことによってポリビニリデンフルオライドのフィルムまたは中空膜を製造される。中空膜の場合に、(ポリマー用の蒸氣ではない) 蒸形成膜が使用される。

押し出された、しかし粒状である組織にかかるストレスを避けることに強調おかれて、伸張比(即ち、形成され冷却された組織の速度と、形成ダイから出てくるポリマー浴液の速度との比)は、典型的には、たった1.33である。

発明の説明

本発明によれば、

(a) ポリビニリデンフルオライド、ならびにポリビニリデンフルオライドの

高粘度である第1成分およびポリビニリデンフルオライドの非溶媒である第2成分を初めて含んでなる高分子系を含んでなる混合物を加熱し、ここで高溫でポリビニリデンフルオライドは浴液系に溶解して光学的に清潔な溶液を与え、

(b) 浴液を急速に冷却し、非平衡相-平衡相分離を生じさせ、速乾的なポリマーの豊富な相および過渡的なポリマーの乏しい相を形成し、これら2つの相は大きな界面領域の二重系統のマトリックスの形態で混ざり合わせり、

(c) ポリマーの豊富な相が固形化するまで冷却を続け、

(d) 固形ポリマー材料から、ポリマーの乏しい相を除去することを含んでなる多孔質ポリマー材料の製造法が提供される。

浴液は、高溫でポリマーを溶解するが、低温でポリマーを沈殿させる浴液である。

好みの浴液は、グリセロールエスチル、例えば、グリセロールトリニアセテート【コダフレックス・トリアセテート(Kodaflex Triacetin、星錠新規)】、グリセロールトリブチレート、グリセロールトリブチルオキシエチルまたは部分的エステル化グリセロールである。

好みの浴液は、グリセロールトリニアセテート(GTA)である。

混合物は、酸化防止剤をさらに含有してよい。使用可能な酸化防止剤は、ヒンダードフェノール酸化防止剤からなる場合から選択できる。好みの酸化防止剤は、エタノックス(Ethanox)330 [(1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス-3,5-ジメチルチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンの登録商標]およびウルトラノックスTM624 [ビス(2,4-ジメチルチルフェニル)ベンタエリスリトールジフェヌファイトの登録商標]またはこれらの混合物である。エタノックス330が特に好み。

典型的には、混合物を、高分子系の蒸氣圧によって支配される蒸氣よりも実質的に低い圧力で、約1~20時間が当する。

非溶媒は、高沸点の、幾分性質の水素結合化合物、例えば、高級アルコール、グリコールおよびポリオールから選択できる。

特表平5-506883 (4)

弁搭体は、アリセロール、ジニチレンギリコール、グロビレンギリコール、ボリニチレンギリコールまたはボリプロビレンギリコールであってよい。

本発明の好ましい形態において、ボリビニリデンフルオライドを、(省略名 digol)によって知られている)ジニチレンギリコールとクリセロールトリアセテートの混合物に溶解する。

本発明において、ポリマーと溶媒系の組み合わせを用い、これから、急速な冷却時に、2つの液体の二連続的マトリックスが生じるのがみられる。選択したポリマーに対して適正な溶解性質を用いることによって、非平衡液-液相分離が生じて、ポリマーの豊富な相およびポリマーの乏しい相の二連続的マトリックスを形成する。これは、従来技術の熱的沈殿法相において生じる液形成および成長のメカニズムと同様である。これは、示差走査熱量計(DSC)試験によって実験的に支持され、液形成/結晶化が生じる場合に予想されるであろう液相分離時の発熱または吸熱が存在しない。

本発明は、非溶媒押込成形ではなくて、温度低下によるポリマーのゲル化(即ち、熱的ゲル化)に依存するという点ではとんどの従来技術と異なっている。同時に、本発明は、従来技術で大いに使用されていた活性溶媒(あらゆる温度でポリマーを溶解する溶媒)を使用せず、溶媒であるかまたは溶媒を含む溶媒系を使用する。

いずれの理由にも結び付けることを意図するものではないが、化学反応が溶媒系の成分の間で生じるものと考えられる。ガスクロマトグラフィーおよび薄層クロマトグラフィーの両方によって、反応生成物の混合物が形成されて得ることが示されており、反応生成物の混合物が集合的に、または反応混合物の成分が、ボリビニリデンフルオライド用の溶媒を形成し得る。

本発明の第2の要旨によれば、それぞれのストランドに沿って離れた複数の位置で一連に接続された複数のポリマーストランドからなるレース状またはフィラメント状構造を有する多孔質ボリビニリデンフルオライド材料が提供される。

典型的には、それぞれの接続点に、ストランドの断面よりもわずかにのみ大き

い寸法を有する。それぞれのストランドの長さは、ストランドの直径の5~50倍であり、ストランドの断面形状は円形状~楕円状の種々であってよい。後者の場合に、楕円の長軸は、楕円の短軸の5倍までであってよい。「レース状またはフィラメント状構造」とは、二連続的構造から延伸された3次元円形レースとして観察できる。

従来技術の類において、スponジ状構造は、並列性ギャップを有するいずれかの系から得ることができ、通常気泡接觸式収縮およびシネレシスに依存している。しかし、本発明によれば、射出されたモルホロジーのレース状構造が、液-液二連続的相分離がある場合にのみ、得られる。

本発明の好ましい形態において、膜はレース状構造を有する中空織維であり、織維の始方向においてストランドの配向があり、ルーメンガスパックウォッシュ法を用いて織維をきれいにした場合に、空隙の寸法が平均的に増加して、空隙中の材料が容易に移動される。空隙は、ほぼ始方向に長くなった形狀を有しており、ガスパックウォッシュが適用された場合に、空隙は始方向に長くなった形狀から、ほぼ四角形の形狀に変形し、空隙の最小寸法を大きくする。ガスパックウォッシュは、織維を伸張させ、空隙の最小寸法を増加する。

ガスパックウォッシュは、中空織維の起に、圧力約600kPaで1~5秒間空気をバルスすることによって適用することが好ましくあり、織維の壁の導電的抵抗を生じさせ、これにより、保持圈形物を織維から移動する。液体の加圧空流れが、このガスパックウォッシュの前にあってよい。

本発明の好ましい形態において、4つの同心円状道路を有する4重圓筒押出ヘッドを用いた中空織維として、多孔質ボリビニリデンフルオライドを形成する。始方向道路は液形成液体を含む。第1の外側の回転道路は、ポリマーおよび溶媒系の均一混合物を含む。膜を形成し、次の外側の回転道路は被覆液体を有し、最外の道路は冷エキシチ液体を有する。好ましくは、既、被覆および冷エキシチ液体は、選択された割合で溶媒系成分を含めてよい(第1成分は存在しなくてもよい)。被覆および冷液体の組成は、表面面上の孔の出現頻度および孔寸法を予

め決める。

それぞれの计量ポンプによってそれぞれの液体を押出ヘッドに送る。4つの成分は、個々に加熱され、熱的に絶縁された熱トレースされたパイプに沿って送られる。押出ヘッドは多くの温度ゾーンを有する。腔液体、膜形成液(ドープ)および被覆液体は、ドープが形成される前にモニターされた温度ゾーンにおいて実質的に同じ温度にされる。クエンチ液体は、ドープが非平衡液-液相分離を行いう冷却ゾーンに実質的に低い温度で導入され、2つの液の大きな界面張力の二連続的マトリックスを形成し、ここで、小さい界面張力の別個の相への凝聚分離が生じる前に、ポリマーの豊富な相が固化する。

好ましくは、空気、ガスまたは蒸気(泡液体として役立つガスまたは蒸気ではない)は押出時に供給され、織維には始方向にストレスがかかり、5~100の倍数で織維を伸張し、はって、表面孔を長くする。

織維は、クエンチ液体と粗目で变成了なった織造頭でクエンチチューブを下って移動する。押出織維は、クエンチ液体の平均速度よりも3~4倍速い速度で移動する。平均速度から計算されるそのような速度差は、織維がクエンチ液体の最大速度の約2倍の速度で移動することを意味する。前記クエンチ液体の平均および最大速度は、織維が存在しない場合の速度とされる。

中空織維は、完全に形成された状態で押出ヘッドから出てくる。製造方法において共通する後押出操作における銀からの溶媒系の除去を除いて、追加の形成処理は不要である。好ましい方法において、ポリマーを溶解しないが、ドープ液体と後処理する適切な溶媒を用いて、出来上がりの膜からポリマー用の溶媒系を除去する。特に好ましい方法において、温度80~100°Cの水を使用する。

膜形成液体は、広い範囲の物質、例えば、大豆油、および不活性ガス、例えば窒素ガスから選択することができる。同様の物質を、被覆およびクエンチ液体として使用できる。水または他の液を、クエンチ液体として使用してよい。膜形成材料は、被覆およびクエンチ液として使用できる他の物質は、次のものを含むする:

- (a) ジオクチルフタレート、ならびに炭素数6またはそれ以上のアルコールの他のフタレートエステル、
- (b) ジニチレンギリニール、
- (c) ジプロビレンギリコール、
- (d) ジニチレンギリニールおよびクリセロールトリアセテート、
- (e) クロロビレンギリコールおよびクリセロールトリアセテート、
- (f) ポリエチレンギリコール、
- (g) ボリプロビレンギリコール。

図面の要旨的な説明

本発明を容易に理解できるように、添付図面を参照する。

図1aは、実施例1において製造された膜の表面の顕微鏡写真である。

図1bは、実施例1において製造された膜の断面の顕微鏡写真である。

図2aは、実施例2において製造された膜の表面の顕微鏡写真である。

図2bは、実施例2において製造された膜の断面の顕微鏡写真である。

図3は、本発明に従う押出ダイの概略図である。

図4は、本発明の1つの堅膜に従う押出ダイアッセンブリの断面図である。

図5は、図4の押出ダイアッセンブリの上部または浴槽ダイ部分の大断面図である。

図6は、図4の押出ダイの下部またはクエンチチューブ部分の大断面図である。

図7は、図4の押出ダイアッセンブリの浴槽ダイ部分の出ノズルの大断面図である。

図1aおよび図2aを参照すれば、膜の表面がレース材料に似ていることがわかる。ポリマーストランドは、レース付きハンカチなどにおけるように、ポリマー材料のブリッジにより、ある間隔で一体に接合されている。

わかるように、ストランドは、ストランドとブリッジとの間の實質的に接続点で広くなっている。織維の始方向におけるストランドの配向は図1aにお

特表平5-506883 (5)

て明白であり、ここでは、全てのストランドが軸方向にはば平行に存在する。

縦(单一の色)が図1bに存在する。

図3に略的に示された押出ダイは、その上部末端で、3つの同心円状通路11、12および13を有する。軸方向通路11は粒流体14を選び、内側円形状通路12は、ポリビニリデンフルオライドおよび高橋系の光学的清浄な溶液(即ち、ドープ)15を選び、外側円形状通路13は熱被覆流体16を選ぶ。図3の大綱は壁を示し、継続は壁との流体間の界面を示す。

押出ダイの上部部分17は、既にモニターされる温度ゾーンである。ホットゾーン17内において、被覆材料は、形成された膜21上の被覆として残り、膜上に多孔質表面を与えるように膜21の表面を変更する。

ホットゾーン14の下に、円形状ケンチ液体通路19を包含する冷却ゾーン18が存在する。ケンチ液体が一定速度でケンチ通路19中をポンプ駆使され、冷媒およびクエンチ液体は大気に放出されていない。ケンチ通路19の内壁は、ケンチ液体が通過する一連の開口20を有する。押出ダイを過ぎて、押出膜21を収容するコレクターがある。

本発明の1つの選択に従う押出ダイア・センブリ30が、図4-7に示されており、ユニオン33によって一体にされた上部または被覆ダイ部分31および下部またはケンチチューブダイ部分32からなる。

図5に拡大スケールで示されている溶融ダイ部分31は、膜形成ドープを収容するための入口35および被覆流体を収容するための入口36を有する本体34を有する。本体は、中央穴37を有し、その上部末端に膜形成液体を収容するための軸方向通路39を有するクロージャーブレート38が存在する。ブレート38はボルト40によって本体34に固定されており、封止がOリング41によって実現されている。

本体34の中央穴37内に、ブレート28から垂れ下がるノズル部材42が存在する。軸方向通路39は、ノズル部材42のテーパー状末端43中を通過するその下部末端で直径が減少している。ノズル部材42は、Oリング44によって

本体34中に封止されている。通路39は、図3の通路11に対応する。

ドープ入口36は、ノズル42の外表面において形成された円形状チャンバー46と連結したドープディリバリー通路45につながっている。ドープはチャンバー46から通路47に放出される。通路47は、ダイプレート50において形成されたくぼみ49とノズル42の外表面との間に規定されたテーパー状の円形状壁形成チューブ48に存在する。

図5および7からわかるように、壁形成チューブ48は、上部円錐形状部分48aおよび下部円錐形状部分48bを有する。上部部分48aは、下部部分48bよりも軸角に対して大きい角度で傾いている。この例では、上部部分の傾き角度は端から30°-60°であり、下部部分の傾き角度は端から1°-10°である。好みの選択において、ノズル42の上部部分での軸からの角度は44°であり、ダイプレート50の上部部分での軸からの角度は50°であり、ノズル42の下部部分での軸からの角度は3°であり、リングプレート50の下部部分での軸からの角度は5°である。テーパー状チューブ48は、3.8:1のネックダウン比(即ち、チューブ48の底での幅とドープの直径と、出来上がりの織維の直径との比)を有する。ネックダウン比は1.4:1~1.0:1であってよい。

被覆流体入口36は、ダイプレート50および本体34の底におけるくぼみによって形成される円形状チャンバー52と連結した被覆流体ディリバリー通路51につながっている。被覆流体はチャンバー52から通路53に放出される。ダイプレート50に形成された通路53は、リングプレート51とダイプレート50の底の間に形成された円形状チャンバー54に出ていく。

リングプレート51はボルト55によって本体34に固定されている。Oリング56が、リングプレート51とダイプレート50と本体34との間を封止し、Oリング57がダイプレート50と本体34との間を封止する。リングプレート51のステム部分59の中央穴58は、芯流体によって中空形状で保持され、被覆流体で被覆される織維を収容する。

図6に拡大スケールで示されているケンチチューブ部分32は、本体部分6

0、およびそれにボルト62によって固定されているコネクタブレート61を有する。Oリング63が本体60とブレート61の間を封止する。本体60は、本体60において形成されたくぼみ66によって形成されたケンチ液体チャンバー65につながるケンチ液体入口64を有する。

くぼみ66内に、軸方向穴68を有するケンチオイルディヒューザー67がある。通路69がチャンバー65を穴68に接続する。

Oリング70は本体60に対してディヒューザー67を封止し、Oリング71がコネクタブレート61に対してディヒューザー67を封止する。ディヒューザー67の穴68は、本体60の穴72に連結しており、孔72は放出チューブ74の穴73に連結している。

図7は、放出ノズル42の大図である。この例で、ノズル42は、チャンバー48内にニードル80を自己を中心あわせるように動く複数の突起81を有するニードル80であるように変更されている。

好みの選択の説明

多孔質中空織維の製造を示し、本発明を具体的に説明する。

実施例1

図4-7に示す押出装置を使用して、中空織維ポリビニリデンフルオライド膜を製造した。カイナー(Kynar)461(ポリビニリデンフルオライドの登録商標)30.0%、グリセロールトリアセテート30%、digol(ジニチレングリコールの省略名)39.9%および強化防炎剤としてのニタノックス(Ethanox)330[1.3.5-トリメチル-2.4.6-トリース-3.5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシベンジルベンゼンの登録商標]0.1%からなる混合物を調製し、5分的減圧下で220°Cの温度に加熱しながら混合してドープを形成した。保持タンク(図示せず)中でドープをこの温度で保持しながら、入口35から押出機に徐々に導入した。ドープの流量は20cc/分であり、押出温度は215°Cであった。

入口39から入り、最終的にはノズル42のテーパー状末端43を通過する注

形成液体(digol)を導入した。ドープを壁形成チューブ48から中央穴58に放出するので、ノズル42から放出される乾形液体の粒度は、形成される中空織維において既に保持することであった。乾形液体の流量は6.0cc/分であった。

中空織維が押し出されるので、グリセロールトリアセテート10%とdigol90%の混合物からなる被覆流体を通路53から放出し、それが中央穴に入るときに、形成中空織維を被覆した。被覆流体の流量は1.5cc/分であった。

乾形液体および被覆流体の両方はドープと本質的に同じ温度であった。

形成された中空織維は押出機の中央穴を通して、digolがケンチ液体として使用される図6に示すケンチ領域に至った。digolの温度は約67°Cであり、800cc/分の流量で導入された。

中空織維を6.0mm/分の引出速度で押出機から放出した。押し出されたドープの速度は5.8mm/分であるので、織維の実質的な伸張が生じて延伸比は1.03であった。

出来上がりの織維は、0.3μmの孔寸径および100kPaの圧力で141ml/m²/分の透通性を有していた。織は、レース状構造を有しており、ストランドの配向は明白であった。これら形状は、図1aおよび図1bに明確に見られる。

実施例2

カイナー461を35%およびニタノックス330を0.1%、GTA 30%およびdigol 34.9%に225°Cで溶解した。これを、実施例1の押出機において第2流れとして215°Cで押し出した。第1および第4の流れはdigolであったが、第3の流れは50/50のGTA/digolであった。0.21μmの平均孔寸径を有する織維を6.0mm/分で製造した。

実施例3

カイナー461 11.75%、ソレフ(Solef)1015(ポリビニリデンフルオライドの登録商標)11.75%、グリセロールトリアセテート30%、

特表平5-506883 (6)

実施例6

ドープ、および被覆液体の温度を210°Cに低下させることが唯一の変更である以外は実施例5を繰り返した。得られた繊維は、0.30 μmの平均孔寸法および100 kPaで183 ml/min/mの水透通性を有していた。

実施例7

カイナ-461 12.5%、ソレフ1015 12.5%、GTA30%、digol 44.9%および酸化防止剤(エタノックス330)0.1%からなる溶液(ドープ)を220°Cで調製した。これを用いて、前記各実施例で使用した装置において第2の流れとして220°Cで押し出した。第1(包)および第4(ケンチ)の流れはdigolであり、第3(被覆)の流れはdigol/GTAの57/43混合物からなっていた。包および被覆流れはドープ流れと実質的に同様の温度であったが、ケンチ流れの流量は、それぞれ23、7、10および500 ml/minであった。

繊維を60 m/minで製造した。得られた繊維は、0.28 μmの平均孔寸法および100 kPaで160 ml/min/mの水透通性を有していた。

実施例8

カイナ-461 30.0%、GTA30%、digol 39.9%および酸化防止剤0.1%からなる溶液(ドープ)を210°Cで調製した。これを用いて、前記各実施例で使用した装置において210°Cで押し出した。digolを包およびケンチ流れに使用し、digol/GTAの57/43混合物を被覆流れに使用した。包および被覆流れはドープ流れと実質的に同様の温度であったが、ケンチ流れの温度は60°Cであった。ドープ、包、被覆およびケンチ流れの流量は、それぞれ20、6、1.5および700 ml/minであった。

押し出しドープ速度5.8 m/minで、繊維を60 m/minで製造した。延伸比は10.3であった。得られた繊維は、0.51 μmの平均孔寸法および100 kPaで306 ml/min/mの水透通性を有していた。大きな孔寸法は、前記各実施例で使用したよりも高いケンチ温度に大きく原因しているのであろう。

digol 46.4%およびエタノックス330 0.1%からなるドープを実施例1の押出機において第2の流れとして220°Cで押し出した。反対は23 cc/minであった。

包流れおよびケンチ流れはdigolであり、これら流れの流量はそれぞれ5.5 cc/minおよび300 cc/minであった。被覆はグリセロールトリアセテートとdigolの50/50混合物であった。被覆流れの流量は8 cc/minであった。ケンチ流れの温度は30°Cであった。

繊維を押し出し機から60 m/minで引き出した。押し出されたドープの速度が6.7 m/minであったので、繊維の実質的な伸びが生じ、延伸比は9であった。

出来上りの繊維は、0.29 μmの孔寸法および100 kPaの圧力で1.7 cm/min/mの透通性を有していた。繊維の芯の直径は0.35 mmであり、その外径は0.65 mmであった。

実施例4

実施例3と同様の、ドープおよび他の液体の組成を使用するが、ドープ流量および透通速度を1/3減少させる、即ち、それぞれ15.33および3.67 ml/minにし、それに応じて繊維速度を4.0 m/minに減少させ、同時に延伸比および繊維寸法を保持した。得られた繊維は、0.24 μmの平均孔寸法および100 kPaで135 ml/min/mの水透通性を有していた。実施例3に比較して繊維の性質が変化していることは、押し出されたドープの流量に比較して被覆液体およびケンチ液体流量が高いことに原因しているのであろう。

実施例5

実施例3と同様のドープ、包およびケンチ液体を使用した。しかし、被覆液体は、digol/GTAの60/40混合物に代えた。他の操作条件は、実施例3と本発明に同様であった。得られた繊維は、0.37 μmの平均孔寸法および100 kPaで262 ml/min/mの水透通性を有していた。実施例3に比較して繊維の性質が変化していることは、被覆液体混合物の異なる組成に原因しているのであろう。

実施例1～8における装置の条件を表1に示す。実施例1の手順に従った追加的な実施例9、10および11を行ったが、これらも表1に示す。

本発明の範囲および思想から離れることがなく、万能工具および組成の詳細について程度の変更を行うことが可能である。例えば、中空纖維膜を製造する方法におけるPVDFまたはポリマーの使用を本明細書において主として記載したが、PVDFコポリマーあるいは適当なポリマーとの混合物を使用できること、ならびに平坦シート膜の形成のために本方法を使用できることは明白である。

表 1

| 実施例 番号 | ドープ組成 | | | 後の流れの組成 | | | 温度 | |
|-----------|-------|-------|-----|-----------|-----------------------------|-----------------------------|--------------|-------------------|
| | PVDF | | 溶媒系 | | | | | |
| | % | % | GTA | DIGOL (%) | 包 | 被覆 | ケンチ | ドープ 押出 (°C) |
| 1 | 30.0 | — | 30 | 35.9 | DIGOL 50 DIGOL 10 GTA | DIGOL 90 DIGOL 10 GTA | DIGOL 2.5 | 67 |
| 2 | 35.0 | — | 35 | 34.9 | DIGOL 50 DIGOL 50 GTA | DIGOL 215 | DIGOL 47 | |
| 3 | 11.75 | 11.75 | 30 | 46.4 | DIGOL 50 DIGOL 30 GTA | DIGOL 220 | DIGOL 30 | |
| 4 | 11.75 | 11.75 | 30 | 46.4 | DIGOL 50 DIGOL 30 GTA | DIGOL 220 | DIGOL 30 | |
| 5 | 11.75 | 11.75 | 30 | 46.4 | DIGOL 50 DIGOL 40 GTA | DIGOL 220 | DIGOL 30 | |
| 6 | 11.75 | 11.75 | 30 | 46.4 | DIGOL 60 DIGOL 40 GTA | DIGOL 210 | DIGOL 32 | |
| 7 | 12.5 | 12.5 | 30 | 44.9 | DIGOL 57 DIGOL 43 GTA | DIGOL 220 | DIGOL 28 | |
| 8 | 30.0 | — | 33 | 39.9 | DIGOL 57 DIGOL 43 GTA | DIGOL 210 | DIGOL 50 | |
| 9 | 11.25 | 11.25 | 33 | 47.4 | DIGOL 57 DIGOL 43 GTA | DIGOL 220 | DIGOL 30 | |
| 10 | 11.35 | 11.25 | 30 | 47.4 | DIGOL 50 DIGOL 50 GTA | DIGOL 220 | DIGOL 29 | |
| 11 | 11.25 | 11.25 | 33 | 47.4 | DIGOL 70 DIGOL 30 GTA | DIGOL 220 | DIGOL 30 | |

表 1 (構成)

| 実施例 番号 | 流量(cc/min) | | | | | | 平均 孔 寸 法 (μm) | 水透 通 性 (ml/ 分/100Pa) | 酸化 防止剤 (%) |
|-----------|------------|------|-----|-----|----------------------|------|---------------------------|----------------------------------|------------------|
| | ドープ | 包 | 被覆 | ケンチ | 引取 速度 (ml/min) | | | | |
| 1 | 6 | 15 | 800 | 60 | 0.3 | 141 | 0.1 | | |
| 2 | 15 | 6 | 800 | 60 | 0.21 | 76 | 0.1 | | |
| 3 | 23 | 5.5 | 8 | 300 | 60 | 0.29 | 170 | 0.1 | |
| 4 | 15.23 | 3.66 | 8 | 300 | 40 | 0.24 | 135 | 0.1 | |
| 5 | 23 | 5.5 | 8 | 300 | 60 | 0.37 | 262 | 0.1 | |
| 6 | 23 | 5.5 | 8 | 300 | 60 | 0.30 | 183 | 0.1 | |
| 7 | 23 | 7 | 10 | 500 | 60 | 0.28 | 160 | 0.1 | |
| 8 | 20 | 6 | 15 | 700 | 60 | 0.51 | 336 | 0.1 | |
| 9 | 23 | 5.5 | 8 | 300 | 60 | 0.38 | 198 | 0.1 | |
| 10 | 23 | 5.5 | 15 | 500 | 60 | 0.25 | 82 | 0.1 | |
| 11 | 22 | 5.5 | 15 | 500 | 60 | 0.29 | 141 | 0.1 | |

注) * : 水透通性の単位はml/分/100Paである。



FIG. 14.

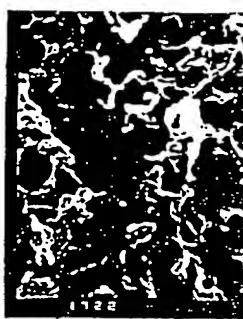


FIG. 15.

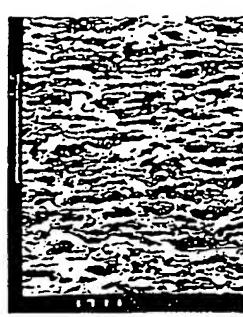


FIG. 16.



FIG. 17.

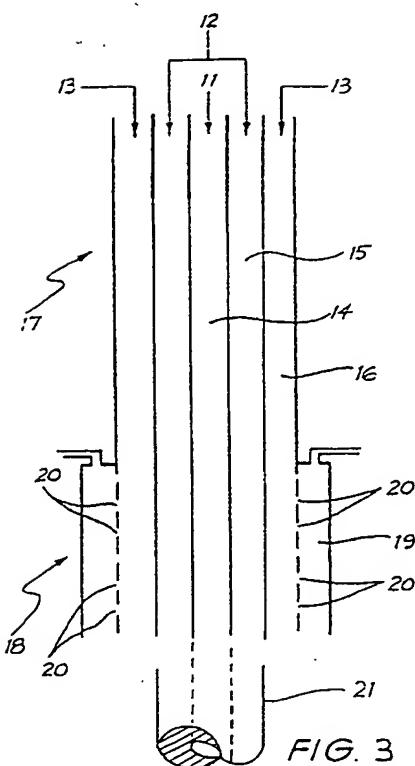


FIG. 3

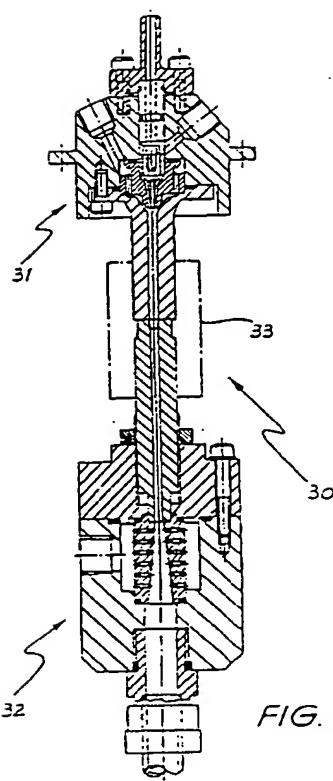


FIG. 4

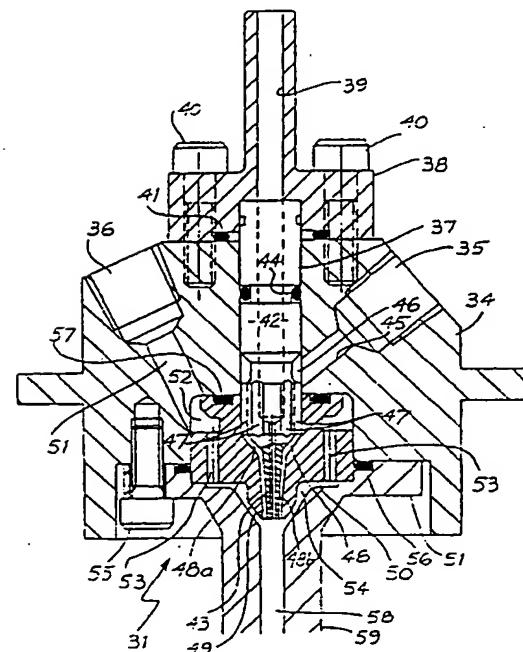


FIG. 5

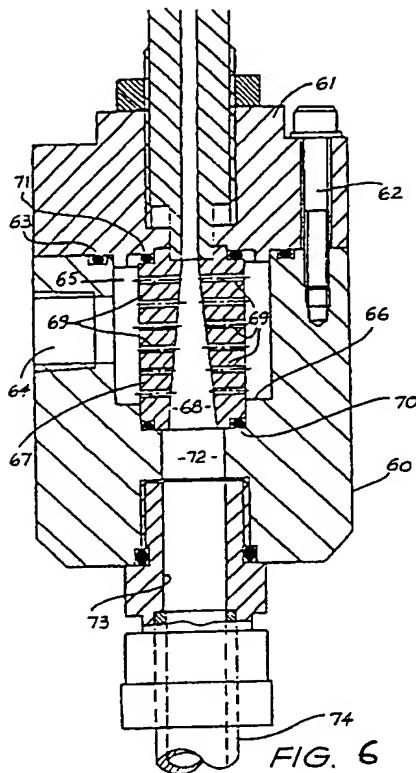


FIG. 6

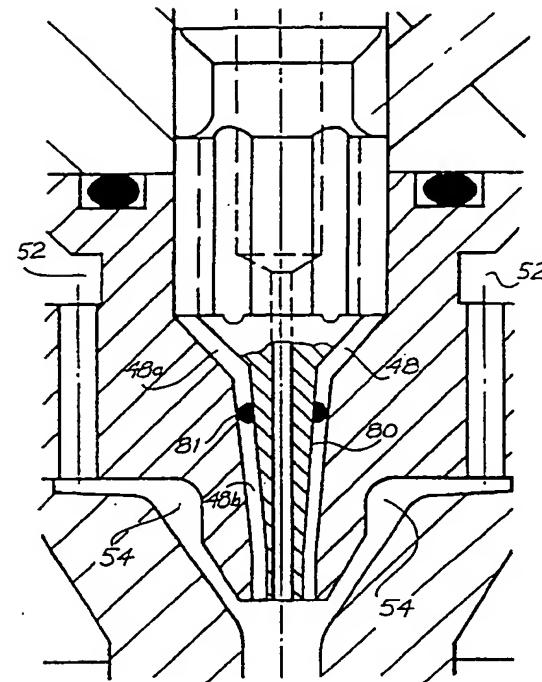


FIG. 7

要 約 著

ポリビニリデンフルオライド、ならびにポリビニリデンフルオライドに対して溶浴液である第1成分およびポリビニリデンフルオライドに対して非溶媒である第2成分を初めて含んでなる浴媒系を含んでなる混合物を加热することによって、多孔質ポリマー材料を製造する方法。なお、高温でポリビニリデンフルオライドは浴媒系に溶解し、光学的に清澄な浴液を与える。次いで、浴液を急速に冷却し、非平衡相-液分離を生じさせ、逐漸的なポリマーの豊富な相および通常のポリマーの乏しい相を形成する。これら2つの相は、大きな界面領域を有する二連続的マトリックスの形態で相互に混ざり合い、冷却は、ポリマーの豊富な相が固体化するまで続ける。固形ポリマー材料から、ポリマーの乏しい相を除去する。このようにして製造された多孔質材料は、それぞれのストランドに沿って間隔を置いた複数の位置に一体に接続された複数のポリマーストランドからなるレース状またはフィラメント状構造を有することを特徴とする。

国際調査報告

| | |
|--|--|
| International Application No. PCT/JP 93/00208 | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC | |
| Int. Cl. ³ | C08J 9/12, B02J 23/00, G01N 3/00 |
| II. FIELDS SEARCHED | |
| International Documentations Searched: | |
| Classification System I Classification Results | |
| IPC | C08J 9/12, B02J 23/00, G01N 3/00 |
| International Documentations Searched Other than International Documentations | |
| to the Patent that such documents are included in the fields Searched: | |
| III. IPC as shown; Australian Classification: G7/25/00, G7/25/00 | |
| IV. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | |
| Category ^a | Number of Document ^b , Date of Publication ^c , Name of Inventor ^d , Name of Assignee ^e , Date of Priority ^f |
| P.I. | WO/A. 92/00207 (ENGLISH LANGUAGE) 17 May 1992 (17.05.92). See claims 1-1, 14, 16-19, 23-26, 46-47 |
| P.I. | WO/A. 92/00207 (ENGLISH LANGUAGE) 17 May 1992 (17.05.92). See claims 1-1, 14, 16-19, 23-26, 46-47 |
| P.I. | WO/A. 92/00207 (ENGLISH LANGUAGE) 17 January 1993 (17.01.93). See claim 9 and page 3 line 5-9 page 7 line 20 |
| A.I. | 212441 (KOREAN) DOWNTON SPRINGS AND MANUFACTURING COMPANY 18 March 1989 (18.03.89). See claims 1-4, 9 and page 3 line 5-9 page 11 line 21-25 |
| A.I. | 212441 (KOREAN) DOWNTON SPRINGS AND MANUFACTURING COMPANY 18 March 1989 (18.03.89). See claims 1, 2, 4, 9 |
| P.I.-1 | EP/A. 570644 (GERMAN) KARL HEINRICH KASSEL 24 July 1990 (24.07.90). See claims 1, 2, 4 and 9 and page 1 line 1-10 |
| A | WO/A. 92/00207 (ENGLISH LANGUAGE) 17 May 1992 (17.05.92). See claims 1, 2, 4 and 9 and page 1 line 1-10 |
| V. SPECIAL COMPUTER OF OTHER DOCUMENTS | |
| * document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | |
| * document containing information or material which cannot be understood or which is not sufficiently clear or precise to be of particular relevance | |
| * document containing information or material which cannot be understood or which is not sufficiently clear or precise to be of particular relevance | |
| * document which is prior to or substantially the same date as or later than the international filing date or which is cited to establish the publication date of another document or which contains matter which cannot be understood or which is not sufficiently clear or precise to be of particular relevance | |
| * document referring to oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| * document published later than the international filing date but earlier than the priority date stated | |
| * document mentioned after the international filing date or priority date and not be cited with the main document but cited to understand the content of or clarify something contained in the main document | |
| * document which is prior to or substantially the same date as or later than the international filing date or which contains matter which cannot be understood or which is not sufficiently clear or precise to be of particular relevance | |
| * document which is prior to or substantially the same date as or later than the international filing date or which contains matter which cannot be understood or which is not sufficiently clear or precise to be of particular relevance | |
| * document which is prior to or substantially the same date as or later than the international filing date or which contains matter which cannot be understood or which is not sufficiently clear or precise to be of particular relevance | |
| * document which is prior to or substantially the same date as or later than the international filing date or which contains matter which cannot be understood or which is not sufficiently clear or precise to be of particular relevance | |
| VI. DOCUMENTATION | |
| Date of the report Completion of the International Search | Date of mailing of this International Search Report |
| 10 August 1993 (10.08.93) | 10 August 1993 (10.08.93) |
| International Searching Authority | Signature of International Searching Authority |
| Australian Patent Office | <i>[Signature]</i> |

特表平5-506883 (9)

| International Search Report No. PCT/AU 93/00196 | | | | | | | |
|---|--|------------------|---|--------------|---|--|------------------|
| SECTION II - FURTHER INFORMATION CONTAINED FROM THE SECOND SHEET | | | | | | | |
| <p>II. DOCUMENTS CITED IN THE SEARCH (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage</th> <th>Document No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CA 1170010 (BENEDICT, R D et al) 3 July 1984 (13.07.84). See claim 1, 2 and page 3 line 7 - page 3 line 28 EP-A 1300775 (REINHOLD Spie) 30 August 1989 (30.08.89). See claim 1 and page 3 lines 21-23</td> <td>(1-34) (1-34)</td> </tr> </tbody> </table> | | Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage | Document No. | A | CA 1170010 (BENEDICT, R D et al) 3 July 1984 (13.07.84). See claim 1, 2 and page 3 line 7 - page 3 line 28 EP-A 1300775 (REINHOLD Spie) 30 August 1989 (30.08.89). See claim 1 and page 3 lines 21-23 | (1-34) (1-34) |
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage | Document No. | | | | | |
| A | CA 1170010 (BENEDICT, R D et al) 3 July 1984 (13.07.84). See claim 1, 2 and page 3 line 7 - page 3 line 28 EP-A 1300775 (REINHOLD Spie) 30 August 1989 (30.08.89). See claim 1 and page 3 lines 21-23 | (1-34) (1-34) | | | | | |
| <p>V.1. OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE</p> <p>This International search report has not been conducted in respect of certain claims under Article 14(2)(a) for the following reasons:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. (i) Claim numbers because they relate to parts of the International application that do not fully meet the prescribed requirements to such an extent that an meaningful International search can be carried out, notwithstanding: 2. (ii) Claim numbers because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentence of PCT Rule 6.4 (a); <p>V.1.1. OBSERVATIONS WHERE USE OF PRIORITY IS LEGGED</p> <p>DAI International Searching Authority found multiple invasions in this International application as follows:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. (i) As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International search report covers all searchable claims of the International application; 2. (ii) As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International search report covers only those claims of the International application for which fees were paid, specifically claims: 3. (iii) No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International search report is restricted to the invention first mentioned in the claims it is covered by claim numbers; 4. (iv) As all searchable claims could be examined without effort, justifying no additional fee, the International searching authority did not require payment of any additional fee. <p>Remarks on Priority:</p> <ul style="list-style-type: none"> (i) The additional search fees were accompanied by applicant's protest. (ii) No protest accompanied the payment of additional search fees. <p>Note: PCT/ISA/210 (replaced) sheet (1) (January 1993)</p> | | | | | | | |

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON
INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/AU 93/00196

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned International search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

| Patent Document Cited In Search Report | Patent Family Members | | | |
|--|--|--|--|--|
| WO-A 90/05026 | AU 45227/89 BR 8907138 CA 1044336 DE 1044336 EP 4084500 IO 902026 | AU 46227/89 CA 2002798 DE 1049108 EP 4084500 IO 902027 | BR 8907137 CA 2002799 DE 1049109 EP 4132449 IO 9005007 | |
| WO-A 90/05027 | AD 45227/89 BR 8907138 CA 1043636 DE 1053790 IO 902026 | AU 45227/89 CA 2002798 CH 1043636 DE 1053790 IO 902027 | BR 8907137 CA 2002799 DE 1044336 EP 4132449 IO 9005006 | |
| AU 21464/88 | BR 8804719 US 4827881 | EP 309134 IA 6806624 | JP 1101340 | |
| AU 85160/82 | BR 8203129 CA 65516 JP 58007432 SA 8204503 | CA 1182960 FI 872261 IO 66129 SA 8204503 | DE 2873/82 IL 66129 US 4434116 | |
| EP 378441 | US 5022190 | | | |
| AU 10963/88 | EP 299767 ZA 8805140 | GB 8716618 | JP 2041336 | |
| AU 31974/93 | DE 3923128 | EP 407900 | JP 3114517 | |
| EP 330072 | EP 1216457 | JP 2006631 | | |
| CA 1170010 | | | | |

END OF ANNEX

第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁹ 課別記号 庁内整理番号
C 08 J 9/28 C E W 7148-4F

⑥発明者 リー、マシュー・ブライアン オーストラリア 2147 ニュー・サウス・ウェールズ、セブン・ヒルズ、エイス・アベニュー 35番
⑦発明者 グラント、リチャード・デイヴィッド オーストラリア 2066 ニュー・サウス・ウェールズ、レイン・コープ、モーブレイ・ストリート 28/500番
⑧発明者 ストリートン、ロバート・ジョン・ウイリアム オーストラリア 2756 ニュー・サウス・ウェールズ、サウス・ウインザー、ドラ蒙ド・ストリート 31番

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.